

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-113049

(43)Date of publication of application : 29.06.1984

(51)Int.Cl.

C08L 67/02

C08L 69/00

C08L 77/00

(21)Application number : 57-223249

(71)Applicant : UNITIKA LTD

(22)Date of filing : 20.12.1982

(72)Inventor : TOYODA YOSHIO
YOSHIMURA KUNIO
FUJII HIROSHI

(54) RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: A composition useful as a reflecting plate of LED (Light Emission Diode), etc., providing complicated, precision, and beautiful products having improved light reflectance, light screening properties, and heat resistance, consisting of an aromatic polyester resin, polyamide resin, polycarbonate resin, and titanium oxide.

CONSTITUTION: 10W40wt% aromatic polyester resin consisting of an aromatic dicarboxylic acid or its derivative and a dihydric phenol or its derivative is blended with 15W55wt% polyamide resin, 15W45wt% polycarbonate resin, and 10W30wt% titanium oxide. terephthalic acid/isophthalic acid=9/1W1/9 (weight ratio) is preferable as the aromatic dicarboxylic acid, and used together with bisphenol A, etc. Rutile-type titanium oxide is preferable as the titanium oxide.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—113049

⑬ Int. Cl.³
C 08 L 67/02
69/00
77/00

識別記号

庁内整理番号
6911—4 J
6911—4 J
7142—4 J

⑭ 公開 昭和59年(1984)6月29日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 樹脂組成物

⑯ 特 願 昭57—223249
⑰ 出 願 昭57(1982)12月20日
⑱ 発 明 者 豊田芳穂

岡崎市丸山町字経ヶ峯 7—13

⑲ 発 明 者 吉村邦夫
枚方市招提南町 1 丁目 31 番 10 号
⑳ 発 明 者 藤井博
宇治市琵琶 16—554
㉑ 出 願 人 ユニチカ株式会社
尼崎市東本町 1 丁目 50 番地

明 細 書

1. 発明の名称

樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

芳香族ジカルボン酸またはその誘導体と二価フェノール、またはその誘導体とよりなる芳香族ポリエステル樹脂 10～40 重量多およびポリアミド樹脂 15～55 重量多およびポリカーボネート樹脂 15～45 重量多と酸化チタン 10～30 重量多とからなる樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光反射率、遮光性、耐熱性に優れると同時に成形性が良好な樹脂組成物に関するものであり、さらに詳言すれば芳香族ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂とポリカーボネート樹脂からなるブレンド樹脂組成物に対し、酸化チタンを配合してなる Light Emission Diode (以下 LED と称す) 反射板や照明用反射板等に使用される樹脂組成物に関するものである。

反射板用素材として無機充填剤、特に酸化チタ

ンを配合した合成樹脂が広く使用されている。

しかしながら、近年目覚ましい発展を遂げつつある LED 用の反射板のような合成樹脂から成形された反射板にダイオードを挿入し熱硬化型エポキシ樹脂で固める製造工程を要する場合や、照明用反射板のように常時高温下にさらされる場合には光反射率や遮光性のとき光学的特性以外に耐熱性を必要とし、また複雑精緻な形状でかつ美麗な外観を要求されるために秀れた成形性が必要である。

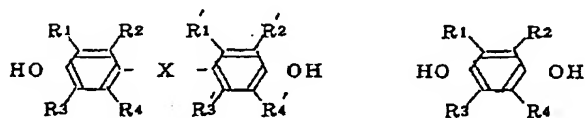
例えば LED 反射板の耐熱温度を従来使用されている ABS 樹脂等の 80～90℃ から 130℃ 以上に改良するならば、従来のエポキシの硬化時間を 15～16 時間から 5～6 時間に大巾に短縮することが可能となり、生産性向上への効果は甚大なものとなることが期待される。

このような耐熱性向上への要望に応じて、ポリカーボネートや無機充填剤で強化されたポリブレンテレフタレート、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド等の結晶性樹脂に酸化チタンを配

合した樹脂が開発されてきているが、このような単独ベースの樹脂の場合には大量の酸化チタンを配合した時でさえ充分な遮光性を得ることができず、その本来の目的を達成することが困難である。また、無機充填剤強化樹脂で強化された結晶性樹脂では、結晶化時の寸法変化に起因するヒケが発生し易く、LED反射板のごとく複雑精緻な形状の製品で美麗な外観を得ることは極めて困難である。

本発明者等はかかる光反射率と遮光性をバランスよく保持しつつ、かつ耐熱性と成形性に優れた樹脂組成物を製造すべく鋭意研究の結果、本発明に到達した。

すなわち本発明は、芳香族ジカルボン酸またはその誘導体と二価フェノールまたはその誘導体とよりなる芳香族ポリエステル樹脂10～40重量%およびポリアミド樹脂15～55重量%およびポリカーボネート樹脂15～45重量%と酸化チタン10～30重量%とからなるLED反射板や照明用反射板等に使用される樹脂組成物である。



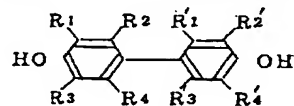
ここでR₁, R₂, R₃, R₄, R_{1'}, R_{2'}, R_{3'}, R_{4'}は水素原子、ハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基よりなる群から選ばれ、XはO, S, SO₂, CO, アルキレンあるいはアルキリデン基（必要ならばアルキレンあるいはアルキリデン基は1あるいはそれ以上のハロゲン基で置換されていてもさしつかえない）である。

本発明に用いられる二価フェノールとしては、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)-プロパン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)-プロパン、4,4'-ジヒドロキシフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルメタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ3,

本発明に用いられる芳香族ポリエステル樹脂は一般にポリアリレートと呼ばれ、耐熱性、寸法安定性、電気的性質、耐燃焼性など多くの優れた特性を有し、押出成形、射出成形など広い分野において使用されている。

本発明において用いられる芳香族ポリエステル樹脂を構成する好ましい芳香族ジカルボン酸としてはテレフタル酸、イソフタル酸等があり、特にこれらの混合物は溶融加工性および総合的性能の面で好ましい。かかる混合物のとき、その混合比は限定されるべきものではないが、テレフタル酸/イソフタル酸=9/1～1/9（重量比）が好ましく、特に溶融加工性、性能のバランスの点で7/3～3/7の重量比が望ましい。

二価フェノールは下記的一般式で表わされ



5ジメチルフェニル)プロパン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-エタン、1,1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシジフェニル、ベンゾキノンなどである。これらは単独でもよく、また混合物であってもよい。また、これら二価フェノールはパラ置換体であるか他の異性体を使用してもよく、さらにこれら二価フェノールにエチレングリコール、ブチレングリコールなどを併用してもよい。

二価フェノールの中で最も代表的なものは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、通常ビスフェノールAと呼ばれるものである。

このような芳香族ポリエステル樹脂は溶液重合、溶融重合、界面重合等各種方法により製造され、フェノール/テトラクロルエタン=6/4（重量比）の混合溶媒中25℃で測定した1g/dLにおける対数粘度が0.5以上、好ましくは0.55以上のものである。

本発明におけるポリアミド樹脂はポリカブラミド、ポリラウリンラクタム、ポリヘキサメチレン

アジバミド、ポリ11-アミノウンデカノイック酸から選ばれる。これらは単独あるいは共重合物、混合物であってもよい。好ましいポリアミド樹脂の相対溶液粘度は96%硫酸中25℃で測定した値が2.0以上のものである。

本発明で使用するポリカーボネートは4,4'-ジオキシジフェニルアルカン系ポリカーボネートであり、例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)メタン、2,2'-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン等の4,4'-ジオキシジフェニルアルカンとホスゲンあるいはジフェニルカーボネートより得られるものである。このようなポリカーボネートはすでに公知の熔融重合、溶液重合、界面重合など各種方法により製造され、テトラクロルエタン中25℃で測定した1g/dLにおける対数粘度が0.48以上、好ましくは0.50以上

のものである。

本発明に用いられる酸化チタンはルチル型が好ましい。

本発明による樹脂組成物において、芳香族ポリエステル樹脂の重量%が10%未満の場合には耐熱性が乏しく、また40%を越えるときには熔融ブレンド時の混練性が悪く、安定した樹脂組成物を得ることができない。また、ポリアミド樹脂の重量%が15%未満の場合には多量の酸化チタンを配合する場合でも透光性に乏しく、また55%を越える場合は耐熱性が乏しくなる。

ポリカーボネート樹脂を配合することにより流動性が改善され成形性が向上するが、その重量%が15%未満では改善効果が小さく、また45%を越えるときには透光性が乏しくなり、光反射率も低下する。

酸化チタンの配合量に関しては10重量%未満では光反射率、透光性が充分でなく、また30重量%を越えると成形品の衝撃強度が低下してまろくなる。

本発明における好ましい組成比(重量%)は芳香族ポリエステル樹脂14~25%、ポリアミド樹脂19~48%、ポリカーボネート樹脂15~34%、酸化チタン15~25%である。

本発明樹脂組成物の製法としては、芳香族ポリエステル樹脂およびポリアミド樹脂とポリカーボネート樹脂を熔融押出して得られる樹脂組成物に酸化チタンを同様の方法で添加熔融押出して作ってもよいし、また芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂および酸化チタンを同時に熔融押出によって作ってもよい。特に後者の場合は混練のよい熔融押出機を用いて4成分を同時に押出せば、加熱熔融状態での滞留時間が短かくてすみ、光反射率の優れた樹脂組成物が経済的に得られる。

さらに本発明による樹脂組成物には難燃性を付与するためにハロゲン化炭化水素、酸化アンチモンのごとき難燃剤、見かけの白度を高めるための蛍光増白剤、透光性を高めるためにカーボンブラック、成形時の離型性を容易にするためにシリコ

ン樹脂、ワックスなどの離型剤、また多価フェノール、銅化合物のごとき酸化防止剤などを添加混合してもよい。

これら添加剤のうち難燃剤、酸化防止剤の添加量は製品に要求される程度に応じて適宜決められるが、蛍光増白剤、カーボンブラック、離型剤の添加量は樹脂組成物に対して0.1重量%以下の微量でよい。

また、本発明樹脂組成物に5重量%未満の少量であれば、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートのごときポリアルキレンテレフタレートを添加することも可能である。

次に実施例と比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

実施例1、比較例1~2

テレフタル酸/インフタル酸のモル比1:1混合物とビスフェノールAから得られたポリアリレート(フェノール/テトラクロルエタン=6/4(重量比)、濃度1g/dL、25℃で測定した対数粘

度：0.61）15.2重量部、ポリカブラミド（96%濃硫酸中25℃で測定した相対溶液粘度：3.10）35.5重量部、ビスフェノールAとホスゲンから得られたポリカーボネート（テトラクロルエタン中25℃で測定した1g/dlにおける対数粘度：0.52）27.3重量部、ルチル型酸化チタン22重量部をブレンダーにて混合攪拌し、110℃で6時間真空下で乾燥した後エクストルダにて溶融押出してテグスを作成し、ついでこのテグスを水冷後カットしてチップを得た。

このチップを110℃で6時間真空下で乾燥した後、射出成形機にて厚さ1/16インチの円板および厚さ1/8インチの試験片を作成した。成形性は極めて良好であり、ヒケ、バリ、ウェルド等のない美麗な外観を有する成形品を容易に得ることができた。

現在市販されているLED反射板用合成樹脂、すなわちルチル型酸化チタン25重量部を含むABS、変性ポリフェニレンオキサイド（比較例1〜2）についても比較のため上記と同様の円板および試験片を作成した。

ルチル型酸化チタンの配合量を変えて表-1の結果を得た。

表 - 1

| | | 実施例 | 比較例 | | | |
|----------------|------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| | | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| 組成 (wt%) | PAR | 20 | 7 | 45 | 13 | 15 |
| | PA | 40 | 13 | 25 | 30 | 60 |
| | PC | 20 | 60 | 10 | 22 | 20 |
| | TiO ₂ | 20 | 20 | 20 | 35 | 5 |
| 溶融押出し特性 | | ◎ | ◎ | × | ◎ | ◎ |
| 射出成形性 | | ◎ | ○ | × | ◎ | ◎ |
| 遮光性 | | ◎ | × | ○ | ◎ | × |
| 光反射率(%) | | 92 | 82 | 86 | 93 | 78 |
| 熱変形温度(℃) | | 146 | 135 | 155 | 142 | 128 |
| 衝撃強度(Kg-cm/cm) | | 62 | 68 | 58 | 27 | 63 |
| 耐熱変形(150℃) | | ◎ | △ | ◎ | ○ | × |

表-1におけるPAR、PA、PCは各々芳香族ポリエステル、ポリアミド、ポリカーボネートを示し、実施例1で用いた樹脂と同じものを使用している。

本発明による樹脂組成物は厚さ1/8インチの試験片を用いてASTM D-648（荷重18.6Kg/cm²）で測定した熱変形温度141℃を与え、比較サンプルと比べて最も高い値を示した。また、厚さ1/16インチの円板を150℃に設定した恒温槽内に1時間放置したとき、比較サンプルがいずれも大きく変形するのに対して本発明による樹脂組成物は何ら変形しなかった。

暗室内にて100Wの電球を設置したボックスのスリットから厚さ1/16インチ円板を通して見た遮光性テストでは、本発明樹脂組成物と変性ポリフェニレンオキサイドが全く光を通過せずABSと著しい差異を与えた。また向上円板を用いてModel 307 Color Analyzerにより波長440~780mμで測定した光反射率は本発明樹脂では93%となり、ABS、変性ポリフェニレンオキサイドの80~85%に比べ著しく優れている。

実施例2、比較例3~6

実施例1と同様に、ただし芳香族ポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂お

している。

溶融押出し特性はエクストルダから押出したテグスの成形作業性を観察したものであり、射出成形性は成形後の製品中のヒケ、バリの発生等を観察したものである。

遮光性、光反射率、熱変形温度、150℃での耐熱変形は実施例1と同様の方法で、また衝撃強度はASTM D-1822で測定したテンサイルインパクト値である。

比較例3~6で調整した樹脂組成物は反射板用樹脂組成物に必要な諸特性のいずれかが不十分であり、このために実用に耐え得ないものであった。

実施例と比較例の比較からあきらかなように、本発明の要件を満足する樹脂組成物は成形性、遮光性、光反射率、耐熱性に優れており、LED反射板や照明用反射板等にきわめて有効な反射板用樹脂組成物である。

特許出願人 ユニチカ株式会社